

PACS numbers: 71.35.Cc, 71.35.Ee, 72.20.Jv, 73.50.Fq, 73.50.Gr, 79.60.Jv, 85.65.+h

## Модель диссоциации электронно-дырочной пары в супрамолекулярных фоточувствительных полупроводниках

М. А. Заболотный, Н. П. Кулиш, О. П. Дмитренко, Е. С. Кобус,  
Ю. М. Барабаш\*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
ул. Владимирская, 64,  
01033 Киев, Украина  
\*Институт физики НАН Украины,  
просп. Науки, 46,  
03650, ГСП, Киев-39, Украина*

Исследуется процесс фотогенерации носителей электрического заряда в органических молекулярных полупроводниках, находящихся в сильных электрических полях. Использована теоретическая модель процесса, учитывающая диффузионно-дрейфовый характер движения носителей заряда. В рамках предложенной модели установлен экспоненциальный характер зависимости вероятности разделения близнецовой пары от времени. Постоянная времени сильно зависит от прыжкового расстояния носителя заряда и напряженности внешнего электрического поля, что согласуется с экспериментальными данными.

Досліджується процес фотогенерації носіїв електричного заряду в органічних молекулярних напівпровідниках, що знаходяться в сильних електричних полях. Використано теоретичний модель процесу, що враховує дифузійно-дрейфовий характер руху носіїв заряду. В рамках запропонованої моделі встановлено експоненційний характер залежності ймовірності поділу близнючої пари від часу. Стала часу сильно залежить від стрибкової віддалі носія заряду і напруженості зовнішнього електричного поля, що узгоджується з експериментальними даними.

The electrical-charge carrier photogeneration process is investigated for organic molecular semiconductors in powerful electrical fields. Theoretical model of the process that takes into account diffusion–drift character of charge-carrier motion is used. Within the scope of this model, exponential character of dependence of geminate-pair separation probability on time is established. The time constant depends strongly on jumping distance of charge carrier and external electric-field strength. This result accords well with experimental data.

**Ключевые слова:** аморфные молекулярные полупроводники, модель диссоциации, длина термализации, время термализации.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Светочувствительны органические молекулярные полупроводники (ОМП) обладают такими важными качествами как значительная световая и низкая темновая фотопроводимости, управляемая оптическая прозрачность, пленкообразуемость, гибкость, термопластичность. Перечисленные качества ОМП обусловлены особенностями межмолекулярного взаимодействия в таких средах и возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Именно эта особенность и возможность переноса заряда в КПЗ и приводит к их поляризуемости под действием света и, следовательно, к фотополяризации среды, а также обусловленных ею фотооптическим и нелинейно-оптическим свойствам.

Наибольшую информацию о фотопроцессах, происходящих в молекулах ОМП при поглощении ими фотонов, дают измерения светочувствительности и определяющего ее квантового выхода фотогенерации носителей заряда в сильных электрических полях [1].

Проведенные исследования [2] показали, что средняя длина свободного пробега носителей электрического заряда в органических полупроводниках 3–4 Å, т.е. меньше [2] расстояния между молекулами образца. При этом условии рассеяние носителя заряда происходит на каждом узле решетки и, следовательно, носитель должен перемещаться с помощью стохастических перескоков. В зависимости от направления перескока временной интервал между перескоками составляет [5]  $10^{-14}$ – $10^{-13}$  с. При таком сравнительно медленном перемещении носителя заряда появляется новый эффект — поляризация среды носителем заряда [6].

Сущность этого эффекта заключается в том, что в течение времени носитель заряда успевает поляризовать электронные  $\pi$ -орбитали окружающих молекул. Отметим, что время, необходимое для смещения  $\pi$ -орбиталей соседних молекул, составляет  $10^{-16}$ – $10^{-15}$  с [7]. Поэтому носитель заряда в такой среде перемещается с помощью стохастических перескоков вместе со своей поляризационной оболочкой. Таким образом, электронная (дырочная) поляризация — сугубо многоэлектронное явление. Поэтому электронные процессы в органических аморфных молекулярных полупроводниках в принципе не могут быть рассмотрены в рамках одноэлектронного приближения и, следовательно, к ним не применимы представления зонной модели, что послужило еще одним аргументом в пользу

того, что перемещение носителей зарядов в ОМП должно происходить за счет статистических некогерентных перескоков [2, 7]. Проведенные специальные исследования [1, 2, 4, 7] показали, что вероятность разделения электронно-дырочной пары в ОМП зависит как от энергии кванта света, свойств ОМП, напряженности внешнего электрического поля, температуры так и от времени, прошедшем после поглощения кванта света центром фотогенерации. Особенности зависимости квантового выхода фотогенерации носителей заряда (стационарного значения вероятности электронно-дырочной пары) от энергии квантов света, структуры ОМП, напряженности внешнего электрического поля, температуры активно исследуются в литературе [1–4, 7, 8, 9].

Работы, посвященные исследованию этих зависимостей, фактически использовали теорию переноса, основанную на обобщенных кинетических уравнениях [9]. Возникающие при этих исследованиях трудности были в основном обусловлены сложностью определения конкретного механизма микроскопического переноса носителей зарядов в прыжковых моделях. Недостаточность информации об особенностях конкретных механизмов микроскопического переноса носителей зарядов приводила к невозможности вычисления функций памяти. В этом случае использовались различные типы марковских приближений, либо использовалась приближенная теория, которая уже являлась марковской. В рамках таких подходов были предложены объяснения экспериментально установленным зависимостям квантового выхода фотогенерации носителей заряда от частоты света и молекулярной структуры ОМП. Так, в частности, было предложено использовать для объяснения спектральной зависимости квантового выхода эффект Вебера [9]. При этом было использовано предположение, что внутримолекулярная вибронная релаксация и межмолекулярный перенос возбужденного состояния происходят одновременно. Продуктивным оказалось использование для описания процесса термализации в электрических полях обобщенного уравнения Фоккера–Планка [3, 5, 7].

Трехмерный характер уравнения и вызванные этим математические сложности усложнили его решение, для преодоления которых был осуществлен переход от функции распределения к ее двум первым моментам, хотя использованное при этом ослабление корреляций требует дополнительного обоснования. Кинетика же процесса разделения пары дырка–электрон в ОМП, находящейся в сильных электрических полях практически не изучена. Экспериментально [4, 10, 11] было установлено, что вероятность этого процесса в ОМП имеет экспоненциальную зависимость от времени. Постоянная времени нарастания этого процесса зависела от напряженности внешнего электрического поля по закону Пула–Френкеля. Такое поведение качественно можно объяснить [12] в рамках диффузионной модели, не учитывающей, однако, статистический разброс рас-

стояния между дыркой и электроном после завершения процесса термализации.

Таким образом, несмотря на то, что свойства таких систем активно исследуются, остаются неясными [1, 4] как механизм фотогенерации электрических зарядов в полимерных средах, содержащих молекулы КПЗ, так и представляющий практический интерес вопрос о связи величины, спектра и скорости нарастания квантового выхода фотогенерации носителей электрического заряда со структурой полимеров. Целью настоящего исследования является разработка модели, описывающей процесс разделения электронно-дырочной пары в ОМП, находящейся в сильных электрических полях и объясняющей зависимость постоянной времени нарастания вероятности разделения пары от структуры ОМП и напряженности внешнего электрического поля.

## 2. МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ.

Дальнейшее рассмотрение основано на том, что, как отмечалось ранее, движение носителей зарядов в ОМП должно происходить за счет статистических некогерентных перескоков. Квантовый выход фотогенерации в ОМП представим тогда в виде в этом случае [2, 3, 7]

$$\eta = \Phi_0 \Phi_T \Phi_D. \quad (1)$$

Здесь  $\Phi_0$  — квантовый выход первичного процесса автоионизации, определяемый вероятностью поглощения фотона ОМП с образованием локализованного иона и горячего квазисвободного носителя электрического заряда зависит [2, 7] как от энергии кванта света, так и от свойств ОМП, напряженности внешнего электрического поля. Величина  $\Phi_T$  — вероятность безызлучательной отдачи избыточной энергии центром фотогенерации посредством термализация горячего электрона зависит от начальной и конечной энергий, температуры среды, напряженности внешнего электрического поля. Значение  $\Phi_D$  — вероятность диссоциации электронно-дырочной пары определяется структурой ОМП, его температурой, и напряженностью внешнего электрического поля.

Представление квантового выхода фотогенерации в виде произведения (1) является отражением многоступенчатости процесса фотогенерации носителей электрического заряда в ОМП. Проведенные экспериментальные исследования [1, 10] показали, что выход носителей электрического заряда в зону транспорта происходит не мгновенно после поглощения кванта света, а на протяжении некоторого времени. При исследовании кинетики этого процесса учтем, что величина  $\Phi_D$  является пределом функции вероятности разделения пары за время  $t$   $\Phi_D(t)$  при  $t \rightarrow \infty$ . Объектом дальнейшего исследования будет  $\Phi_D(t)$ .

Наиболее распространенной моделью, используемой для описания кинетики пары дырка–электрон, является модель Онзагера (или ее модификации [1, 2, 7, 9]), в основе которой лежит предположение о том, что:

1. процесс близнецовой рекомбинации может быть сведен к задаче о броуновском движении заряженной частицы, испытывающей влияние кулоновского притяжения и приложенного внешнего электрического поля;
2. образованные в результате поглощения кванта света пары носителей зарядов не оказывают друг на друга взаимное влияние.

В этом случае, функция распределения подвижной частицы  $f$  может быть определена из такого уравнения [7]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \operatorname{div} \left[ \exp \left( -\frac{U}{k_b T} \right) \operatorname{grad} \left( f \exp \left( \frac{U}{k_b T} \right) \right) \right], \quad (2)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии подвижной частицы, а  $U$  — сумма кулоновского потенциала и потенциала приложенного поля:

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - e(\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}). \quad (3)$$

Уравнение (2) обычно и исследовалось в литературе в предположении, что начальное разделение электронно-дырочной пары  $R_0$ , а процесс носит установившийся характер  $\left[ \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \right]$ .

В модели Онзагера обычно [2, 7] предполагается, что заряды становятся свободными (электронно-дырочная пара — диссоциированной), когда энергия кулоновского взаимодействия становится равной энергии теплового взаимодействия, т.е.  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_c} = k_b T$ .

Отметим, однако, что все имеющиеся модификации модели не позволили объяснить [1, 4] временную и концентрационную зависимости квантового выхода фотогенерации. Не в последнюю очередь отсутствие теоретических исследований в этих направлениях объясняется встречающимися существенными математическими трудностями [7, 13]. Использование численных методов [7, 13] позволило лишь частично преодолеть стоящие проблемы.

Кроме того, эксперименты показывали [1], что для описания реальных процессов нужно учитывать анизотропию микрообъемов ОМП, которая определялась особенностью строения его молекул. Так, например, относительно ПВК было известно, что его молекулы содержат большое количество карбазольных групп, каждая из которых «привешена» к каждому второму атому углерода в полимер-

ной цепи. Из-за насыщения связей в цепи возможна произвольная ориентация карбазольных групп вокруг С–С связей. Устроенные таким образом полимерные цепочки обвиваются друг вокруг друга.

Электропроводящие свойства полимера зависят от того, насколько близко друг от друга расположены активные группы. Еще одной причиной нарушающей изотропность фотогенерационного комплекса является наличие сильного внешнего электрического поля ( $E \cong 10^8$  в/м). При таких значениях напряжённости электрического поля уход носителей заряда из кулоновской ямы будет происходить преимущественно вдоль направления  $E$  [12, 14, 15]. Отметим также, что приложенное сильное внешнее электрическое поле может привести к ещё одному эффекту — изменению спектральной чувствительности образца [16].

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассматривая процесс фотогенерации носителей электрического заряда в ОМП при высоких значениях напряжённости внешнего электрического поля, функцию распределения подвижных носителей заряда можно определить с помощью одномерного аналога уравнения (2):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial y} \left[ \exp \left( -\frac{U(y)}{k_b T} \right) \frac{\partial}{\partial y} \left( f(y, t) \exp \left( \frac{U(y)}{k_b T} \right) \right) \right]. \quad (4)$$

Здесь ось  $OY$  выбрана вдоль вектора  $E$ ,

$$U(y) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 y} - eEy. \quad (5)$$

В качестве начального условия используется соотношение

$$\begin{aligned} f(y)|_{t=0} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \exp \left[ -\frac{(y - R_0)^2}{2A^2} \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2} \right] \delta(y_1 - y) dy_1, \end{aligned} \quad (6)$$

определяющее распределение расстояний между дыркой и электроном непосредственно после процесса термализации и являющееся одномерным аналогом параметризации, обычно используемой для описания взаимного положения дырок и электронов в ОМП после процесса термализации [2]. Здесь  $A$  — дисперсия распределения, величина которой определяется структурой ОМП, температурой, величиной напряжённости внешнего электрического поля, энергией квантов света.

Граничные условия имеют следующий вид:

$$D \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \left( f(y, t) \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) \right)_{y=0} = h_1 f(y, t)_{y=0}, \quad (7)$$

$$D \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \frac{\partial}{\partial y} \left( f(y, t) \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) \right)_{y=R_\eta} = -h f(y, t)_{y=R_\eta}. \quad (8)$$

Условие (7) описывает наличие центра близнецовой рекомбинации пары в точке  $y = 0$  и физически соответствует тому, что пара дырка–электрон исчезает, если носители заряда сближаются на достаточно малое расстояние. Эквивалентность (7) и условия рекомбинации пары обуславливается видом представления (5): сблизившиеся на достаточно малое расстояние заряды не могут разойтись из-за наличия значительных кулоновских сил. Соотношения (7, 8) являются граничными условиями 3-го рода [17] и описывают процессы выхода подвижного носителя за полупрозрачные границы, рассматриваемой одномерной системы. Параметры  $h_1$  и  $h$  характеризуют вероятность [17] этих процессов, их вид определяется, в основном, молекулярной структурой ОМП. Использование граничных условий в форме (7, 8) позволяет включить в рассмотрение случаи поглощающих, отражающих, так и обладающих промежуточными свойствами границ. Отметим, что в оригинальной модели Онзагера  $R_\eta = R_c$ . Последнее определение не является общепринятым, а в литературе отсутствует единообразие в применении терминов «свободный» и «связанный» носитель заряда.

Задача (4)–(8) является линейной и поэтому ее решение может быть найдено при использовании функции Грина, полученной при решении уравнений (4), (5), (7), (8), дополненных условием

$$f(y) \Big|_{t=0} = \delta(y_1 - y). \quad (9)$$

Переформулированную таким образом задачу будем решать, следуя [12] вместо функции распределения, определенную с её помощью величину:

$$\phi(y, t) = \int_0^t f(y, t') \exp\left(\frac{U(y)}{k_b T}\right) dt', \quad (10)$$

уравнение и граничные условия для которой примут вид:

$$\exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) \left[ \frac{\partial \phi(y, t)}{\partial t} - \exp\left(-\frac{U(y_1)}{k_b T}\right) \delta(y_1 - y) \right] =$$

$$= D \frac{\partial}{\partial y} \left[ \exp \left( -\frac{U(y)}{k_b T} \right) \frac{\partial}{\partial y} \phi(y, t) \right], \quad (11)$$

$$\phi(y, t)_{y=0} = 0, \quad (12)$$

$$D \frac{\partial \phi(y, t)}{\partial y} \Big|_{y=R_\eta} = -h \phi(y = R_\eta, t). \quad (13)$$

Из последних соотношений следует, что функция  $\phi(y, t)$  должна удовлетворять следующему интегральному уравнению:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_0^y dy' \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) \int_{y'}^{R_\eta} dy'' \exp \left( -\frac{U(y'')}{k_b T} \right) \phi(y'', t) - \\ & - \int_0^y dy' \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) \theta(y_1 - y') = \\ & = -h \exp \left( \frac{U(R_\eta)}{k_0 T} \right) \phi(R_\eta, t) \int_0^y dy' \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) - D \phi(y, t). \end{aligned} \quad (14)$$

Для определения величины квантового выхода фотогенерации не нужно знать функцию распределения (или связанную с ней  $\phi(y, t)$ ) во всей области определения. Достаточно иметь информацию о её поведении в окрестности точки  $y = R_\eta$ . Имея в виду исследование именно этой окрестности, из уравнения (14) можем получить следствие справедливое с точностью  $O(R_\eta - y)$ :

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \int_0^y dy'' \exp \left( \frac{U(y'')}{k_b T} \right) \phi(y'', t) \int_0^{y''} \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) dy' - \\ & - \int_0^y dy' \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) \theta(y_1 - y') = \\ & = -h \exp \left( -\frac{U(R_\eta)}{k_b T} \right) \phi(R_\eta, t) \int_0^y dy' \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) - D \phi(y, t). \end{aligned} \quad (15)$$

В дальнейшем анализе удобно определить функцию:

$$\psi(y) = \int_0^R \exp \left( \frac{U(y')}{k_b T} \right) dy', \quad (16)$$

которую в относительных координатах можно представить следующим образом (см. рис. 1). Из приведенного рис. 1 видно, что  $\psi(y)$

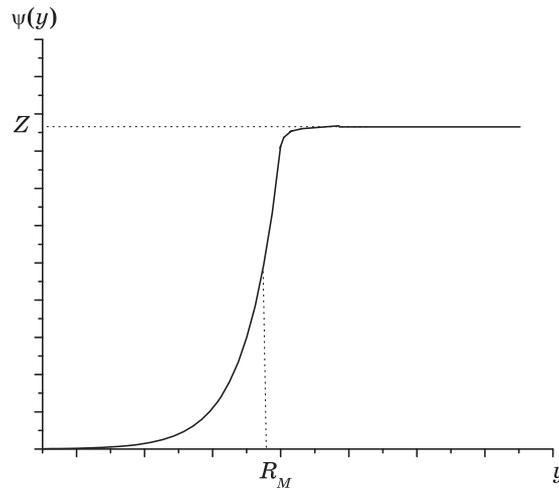


Рис. 1. Зависимость функции  $\psi(y)$  от  $y$ .

является слабо меняющейся функцией  $y$ , если аргумент достаточно велик. Параметр  $Z$ , используемый на рис. 1, имеет следующее представление:

$$Z \approx \left[ \frac{\pi (k_b T)^2}{4 \epsilon_1 \epsilon_0 e E^3} \right]^{\frac{1}{4}} \exp \left( - \frac{\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}}}{k_b T} \right). \quad (17)$$

Постоянная Пула–Френкеля имеет вид  $\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}}$ . Приближение (17) выполняется при условии  $\beta_{PF} E^{\frac{1}{2}} \gg k_b T$ . Значение  $R_M = \sqrt{\frac{e}{4 \pi \epsilon_1 \epsilon_0 E}}$  определяет положение точки экстремума  $U(y)$ . Используя определение (18), уравнение (17) можно представить в более компактном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^y \exp \left( - \frac{U(y')}{k_b T} \right) \phi(y', t) \psi(y') dy' - \theta (y - y_1) \psi(y_1) = \\ = D \phi(y, t) - h \phi(R_\eta) \exp \left( - \frac{U(R_\eta)}{k_b T} \right) \psi(y). \end{aligned} \quad (18)$$

Используем далее, что при отыскании нетривиального решения

уравнения (18) в случае достаточно больших размеров фотогенерационного комплекса ( $R_\eta > R_M$  можно учитывать вклад в интеграл левой части (18) только области  $y' > R_M$ . (Вклад области  $y' < R_M$  мал, что определяется свойствами функции  $\psi(y')$ .)

Допустим также, что в области  $y' > R_M$  величина  $\exp\left(-\frac{U(y')}{k_b T}\right)$

сильнее зависит от  $y'$  чем  $\phi(y')$ . Основанием для этого может служить предположение, что в указанной области функция распределения должна иметь вид, близкий к больцмановскому. При выполнении этих условий уравнение (18) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi(R_\eta) \frac{\partial}{\partial t} \phi(y, t) \int_{R_M}^y \exp\left(-\frac{U(y')}{k_b T}\right) dy' - \psi(y_1) &\approx \\ \approx -D\phi(y, t) - h\phi(R_\eta, t) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \psi(y). &\quad (19) \end{aligned}$$

Решение уравнения (19) в исследуемой области  $y \approx R_\eta > R_M$  будет иметь вид:

$$\phi(y, t) = \frac{\psi(y_1)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D + h\psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \quad (20)$$

Полученное представление (20) позволяет представить функцию Грина  $\phi_G(y, t)$  в области  $y \approx R_\eta > R_M$  задачи разделения пары дырка-электрон следующим образом:

$$\phi_G(y, t) = \frac{h\psi(y_1)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D + h\psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \quad (21)$$

Полученное представление (21) позволяет представить вероятность разделения пары дырка-электрон следующим образом:

$$\begin{aligned} \phi_D(t) = & \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \int_0^{R_\eta} \exp\left[-\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2}\right] \frac{h\psi(y_1)}{D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)} dy_1 \times \\ & \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{D + h\psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy} t\right) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, мы видим, что вероятность разделения электронно-дырочной пары в ОМП нарастает во времени экспоненциально, что согласуется с результатами экспериментов [4, 11]. Постоянная времени нарастания вероятности разделения пары  $\tau_\eta$  в рамках рассматриваемой модели не зависит от величины  $R_0$  и определяется соотношением:

$$\tau_\eta^{-1} = \frac{Dh\psi(R_\eta) \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right)}{\psi(R_\eta) \int_{R_M}^{R_\eta} \exp\left(-\frac{U(y)}{k_b T}\right) dy}. \quad (23)$$

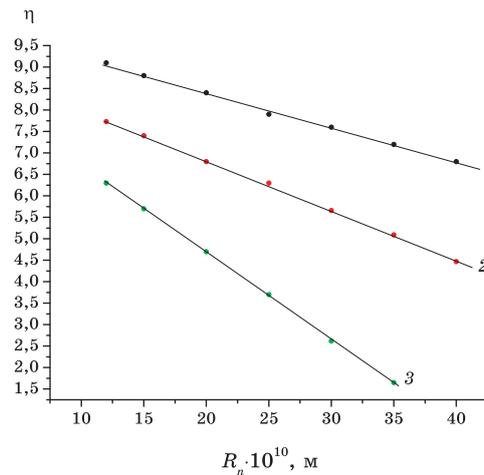
Соотношение (22) определяет также и вероятность диссоциации электронно-дырочной пары в ОМП  $\phi_D$ :

$$\phi_D = \frac{h}{\sqrt{2\pi A} \left( D + h \exp\left(-\frac{U(R_\eta)}{k_b T}\right) \right)} \int_0^{R_\eta} \exp\left[-\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2}\right] \psi(y_1) dy_1. \quad (24)$$

Её величина оказалась сильно зависящей как от начального расстояния между носителями заряда в паре дырка–электрон, так и от дисперсии функции распределения начальных расстояний в паре.

#### 4. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из выражения (22) следует, что при допущении диффузионно-дрейфового механизма движения электронно-дырочной пары в ОМП, находящихся в сильных электрических полях, вероятность разделения пары после окончания процесса термализации экспоненциально возрастает во времени. Такое поведение находит экспе-



**Рис. 2.** Зависимость безразмерной вероятности разделения электронно-дырочной пары ( $\eta = \Phi_{ДЗ}/R_n \cdot 10^{-6} \text{ м}^{-1}$ ) от прыжкового расстояния электронов в слое ПЭПК + 5 масс.% А; кривая 1 — А-ТЭНФ,  $h\nu = 2,28 \text{ эВ}$ ; 2 — А-ТНФ,  $h\nu = 1,96 \text{ эВ}$ ; 3 — А-ДНФ,  $h\nu = 1,9 \text{ эВ}$ .

риментальное подтверждение [4, 10, 12, 18].

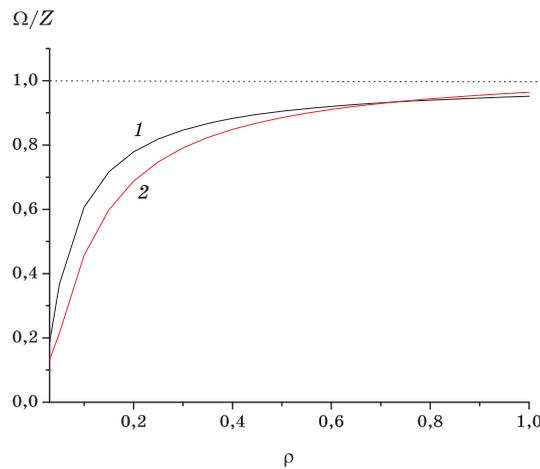
Из представления (23) следует, что параметр  $\tau_\eta$  имеет существенную зависимость от величин:  $D$ ,  $\epsilon_1$ ,  $R_\eta$  характеризующих как фотогенерационный комплекс, так и зависимость от межмолекулярного взаимодействия ( $h$ ) и практически не зависит (при выполнении условия от  $R_\eta > R_M$  величины  $R_0$ ). Зависимость  $\tau_\eta$  от  $E$  тоже находит свое экспериментальное подтверждение [12, 18]. Такое поведение  $\tau_\eta$  должно означать, что величина  $\tau_\eta$  в основном определяется величиной барьера, который должен преодолеть освобождающийся из кулоновской ямы носитель электрического заряда.

Зависимость стационарного значения вероятности диссоциации электронно-дырочной пары от расстояния между ее составляющими  $R_0$  и структуры ОМП (длины прыжка электрона ( $R_n$ ) или дырки ( $R_p$ )) может быть получена с помощью анализа соотношения (24). Для этого учтем, что параметр  $h$ , определяющий вероятность прыжка подвижного носителя заряда, представим [19] в виде  $h \sim \nu \exp\left(-\frac{R_{n,p}}{\alpha_{n,p}}\right)$ , где  $\nu$

— частота попыток прыжка, а  $\alpha_{n,p}$  — радиус локализации электрона и дырки соответственно. Из такой параметризации  $h$  и выражения (24)

следует, что должна иметь место пропорциональность:

$$\ln(\Phi_D) \propto -\frac{R_{n,p}}{\alpha_{n,p}}, \quad (25)$$



**Рис. 3.** Зависимости  $\Omega/Z$  от начального расстояния между зарядами пары, отнормированного на величину  $R_M$  ( $\rho = R_0/R_M$ ), определенные при двух значениях величины дисперсии. Кривая 1 определена при  $A/R_M = 0,01$ , а кривая 2 — при  $A/R_M = 0,03$ .

которая находит [4] экспериментальное подтверждение при исследовании карбазолсодержащих ОМП. На рисунке 2 представлены зависимости логарифма вероятности разделения пары дырка–электрон в полиэпоксипропилкарбазоле (ПЭПК) и различных сенсбилизаторах: 2,4,5,7-тетранитрофлуореноне (ТЕНФ), 2,4,7-тринитрофлуореноне (ТНФ) и 2,7-динитрофлуореноне (ДНФ). Видно, что зависимости логарифма  $\varphi_D$  от прыжкового расстояния имеют линейный характер, согласующиеся с соотношением (25).

Зависимость величины  $\varphi_D$  от дисперсии распределения ( $A$ ) начального расстояния между носителями заряда в парах определяет выражение

$$\Omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} \int_0^{R_0} \exp\left[-\frac{(R_0 - y_1)^2}{2A^2}\right] \psi(y_1) dy_1, \quad (26)$$

входящее сомножителем в (25). Интеграл (26) не может быть вычислен аналитически, но результаты его численного анализа приведены на рис. 3, где представлены зависимости  $\Omega/Z$  от начального расстояния между зарядами пары, нормированного на величину  $R_M$  ( $\rho = R_0/R_M$ ), определенные при двух значениях величины дисперсии — кривая 1 определена при  $A/R_M = 0,01$ , а кривая 2 при  $A/R_M = 0,03$ .

Видно, что в области значений  $R_0$  сравнимых с величиной дисперсии вероятность разделения пары меньше, чем при  $R_0 > A$ . Это объясняется тем, что при сближении носителей пары на расстояние их контакта происходит рекомбинация носителей заряда. Слабая

зависимость  $\Omega/Z$  от дисперсии  $A$  при больших значениях  $\rho > 0,5$  объясняется тем, что в этом случае характер движения носителей определяется внешним электрическим полем, которое в этих точках пространства почти однородно (точки далеко расположены от близнецового заряда).

## 5. ВЫВОДЫ

1. Разработана модель нестационарного процесса разделения связанной кулоновскими силами электронно-дырочной пары в процессе ее диффузионно-дрейфового и туннельного движения во внешнем электрическом поле при допущении одномерности движения. В рамках модели допускается, что распределение расстояний между дыркой и электроном после окончания процесса термализации имеет гауссов характер, а выход заряда за пределы области контролируемой близнецовым кулоновским центром имеет вероятностный характер. Было установлено, что при таких допущениях временная зависимость вероятности разделения носителей тока допускает параметризацию:

$$\eta(t) = \eta_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_\eta}\right) \right],$$

что согласуется с экспериментальными данными.

2. В рамках предложенной модели установлено, что постоянная времени нарастания квантового выхода фотогенерации  $\tau_\eta$  существенно зависит от молекулярной структуры ОМП и увеличивается при увеличении длины прыжка соответствующего носителя заряда, что объясняется уменьшением вероятности выноса заряда за пределы возбужденного центра фотогенерации.

3. Величина дисперсии распределения расстояния между дыркой и электроном пары существенно влияет на вероятность диссоциации пары только при небольших значениях величины начального расстояния  $R_0 < 0,5R_M$ . Слабая зависимость вероятности диссоциации от дисперсии  $A$  при больших значениях  $\rho > 0,5$  объясняется тем, что в этом случае характер движения носителей определяется внешним электрическим полем, которое в этих точках пространства почти однородно.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Александрова, *ФТП*, **38**, № 10: 1153 (2004).
2. М. Попе, С. Е. Swenberg, *Ann. Rev. Chem.*, **35**: 613 (1984).
3. Э. А. Силиньш, В. А. Колесников, И. Я. Музиканте, Д. Р. Балодэ, А. К. Гай-

- лис, *Известия АН Латв. ССР*, № 5: 15 (1981).
4. Н. Г. Кувшинский, Н. А. Давиденко, В. М. Комко, *Физика аморфных молекулярных полупроводников* (Киев: Лыбедь, 1994), с. 174.
  5. E. A. Silinch, *11<sup>th</sup> Molecular Crystal Symp. (Sept. 30–Oct. 4, 1985, Lugano)*, p. 277.
  6. N. Tsutsumi, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, *Polymer*, **29**, No. 9: 1655 (1988).
  7. Э. А. Силиньш, М. В. Курик, В. Чапек, *Электронные процессы в органических молекулярных полупроводниках* (Рига: Зинате: 1988).
  8. N. A. Davidenko, N. A. Derevyanko, M. A. Zabolotny, A. A. Ishchenko, N. G. Kuvshinsky, and S. I. Studzinsky, *High Energy Chemistry*, **39**, No. 3: 158 (2005).
  9. Y. Varabash, M. Zabolotny, T. G. Zabolotnaya, and N. Sokolov, *Proc. of SPIE*, **6254**: 217 (2006).
  10. Н. Г. Кувшинский, Н. Г. Находкин, М. А. Заболотный, *Укр. физич. журн.*, № 11: 1729 (1983).
  11. Yu. Varabash, M. Zabolotny, and N. Sokolov, *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, **361**: 59 (2001).
  12. М. Заболотный, А. Загородний, Н. Кувшинский, И. Якименко (Киев: 1989) (Препринт/АН УССР. ИТФ. № 136Р, 1989).
  13. J. J. Noolandi, *Phys. Rev. B: Solid State*, **16**: 4466 (1977).
  14. В. А. Гриценко, В. А. Ржанов, *Журнал техн. физики*, **46**, № 10: 2155 (1976).
  15. A. Siddiqui, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, No. 4: 683 (1984).
  16. N. A. Davidenko, M. A. Zabolotny, N. G. Kuvshinsky, and A. A. Ishchenko, *Proc. of SPIE*, **5507**: 164 (2004).
  17. Я. Б. Зельдович, А. Д. Мышкис, *Элементы математической физики* (Москва: Наука: 1973).
  18. L. Kulikovsky, D. Neher, E. Mecher, and K. Meerholz, *Phys. Rev. B*, **69**: 125215 (2004).
  19. В. И. Гольданский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, *Туннельные явления в химической физике* (Москва: Наука: 1986).